

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D04H 1/60

D03D 1/00 H01M 8/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02106286.2

[43] 公开日 2002 年 10 月 9 日

[11] 公开号 CN 1373245A

[22] 申请日 2002.2.28 [21] 申请号 02106286.2

[30] 优先权

[32]2001.2.28 [33]JP [31]53855/01

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 平原聪 铃木光雄

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏 娟

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 导电碳纤维薄片和固体聚合物电解燃料电池

[57] 摘要

一种导电碳纤维薄片,具有 0.05 至 1 毫米的厚度,60 至 250 克/平方米的 单位面积重量,由 45°悬臂法确定的抗弯曲性(L)为 6 厘米或者以上,共面 体电阻率为 0.2Ωcm 或者以下,其适合用于固体聚合物电解燃料电池的气体扩散层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种导电碳纤维薄片，其具有 0.05—1 毫米的厚度，每单位面积重量为 60—250 克/平方米，由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 6 厘米或者以上，共面体积电阻率为 $0.2\Omega\text{cm}$ 或者以下。
5
2. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，根据 JIS L 1096，方法 A (frazil 方法) 确定的空气渗透率为 50—150 立方厘米/平方厘米·秒，空气渗透率为薄片的气体扩散特性的量度标准。
3. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其具有 0.1—0.5 毫米的厚度。
- 10 4. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其具有 80—200 克/平方米的每单位面积重量。
5. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 8 厘米或者以上。
6. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其包括由直径 6—50 微米的单
15 纤维丝组成的碳纤维。
7. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其共面体积电阻率为 $0.07\Omega\text{cm}$ 或者以下。
8. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其包括融合在一起的碳纤维。
9. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其包括用粘合剂或该粘合剂的
20 碳化产品来彼此粘合在一起的碳纤维。
10. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其包括占 0.01—25% 重量比的粘合剂或者该粘合剂的碳化产品，并包括用粘合剂或该粘合剂的碳化产品将表层粘合在一起的碳纤维。
11. 如权利要求 10 所述的导电碳纤维薄片，其包括占 0.01—7% 重量比的
25 粘合剂或者该粘合剂的碳化产品。
12. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其包括占 10—40% 重量比的粘合剂或者该粘合剂的碳化产品，并包括用粘合剂或该粘合剂的碳化产品通过点接触粘合在一起的碳纤维。
13. 如权利要求 12 所述的导电碳纤维薄片，其中碳纤维是通过喷涂或者
30 施加半固化热固树胶的微粒分散体，然后任选干燥、加压或者干燥加压均采用，

最后完全地固化该树脂得到的。

14. 如权利要求 1—13 中任一项所述的导电碳纤维薄片，该导电碳纤维薄片是一个纺织布。

15 15. 如权利要求 1 所述的导电碳纤维薄片，其根据起毛等级测试得到的起毛指数为第二至第五等级。

16. 一种导电碳纤维纺织布，其具有 0.05—1 毫米的厚度，每单位面积重量为 60—250 克/平方米，由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 6 厘米或者以上，共面体积电阻率为 0.10Ωcm 或者以下。

10 17. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其具有 0.1—0.5 毫米的厚度。

18. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其每单位面积重量为 120—200 克/平方米。

19. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 8 厘米或者以上。

15 20. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其包括由直径 6—50 微米的单纤维丝组成的碳纤维。

21. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其共面体积电阻率为 0.07Ωcm 或者以下。

20 22. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其具有 0.1—0.5 毫米的厚度，每单位面积重量为 130—170 克/平方米，由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 8 厘米或者以上，共面体积电阻率为 0.06Ωcm 或者以下。

23. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其包括彼此融合在一起的碳纤维。

25 24. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其包括用粘合剂或该粘合剂的碳化产品粘合在一起的碳纤维。

25. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其包括占 0.01—7% 重量比的粘合剂或者该粘合剂的碳化产品，并包括用粘合剂或该粘合剂的碳化产品粘合在一起的碳纤维。

30 26. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布，其包括碳纤维，该碳纤维是丙烯酸纤维的碳化产品，该丙烯酸纤维通过纺织包括由丙烯腈衍生出的单体

单元的聚合物得到。

27. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布, 其通过纺织碳纤维的原体, 然后碳化该纺织原料等步骤得到。

28. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布, 其是一个平纺织布。

5 29. 如权利要求 16 所述的导电碳纤维纺织布, 其根据起毛等级测试得到的起毛指数为第二至第五等级。

30. 一种固体聚合物电解燃料电池, 其使用如权利要求 1—13 和 15 中任何一个的导电碳纤维薄片作为气体扩散层材料。

10 31. 一种固体聚合物电解燃料电池, 其使用如权利要求 16—29 中任何一个的导电碳纤维纺织布作为气体扩散层材料。

32. 一种机动车辆, 其装备有如权利要求 30 所述的固体聚合物电解燃料电池。

33. 一种机动车辆, 其装备有如权利要求 31 所述的固体聚合物电解燃料电池。

15 34. 一种联合发电动力系统, 其安装有如权利要求 30 所述的固体聚合物电解燃料电池。

35. 一种联合发电动力系统, 其安装有如权利要求 31 所述的固体聚合物电解燃料电池。

20 36. 一种固体聚合物电解燃料电池, 其使用如权利要求 14 中所述的导电碳纤维薄片作为气体扩散层材料

说明书

导电碳纤维薄片和固体聚合物电解燃料电池

5

技术领域

本发明涉及一种包括碳纤维的导电碳纤维薄片。此碳纤维薄片具有极好的电导率和气体渗透率以及适度的刚度，因此适合用作固体聚合物电解燃料电池的气体扩散层材料，并且用在机动车辆的动力源和联合发电动力系统的动力源中。

10

背景技术

近年来，燃料电池的发展是显著的。已经开发的燃料电池可分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物电池、固体聚合物电解燃料电池以及其他的由电解液种类确定的电池。在这些类型中，固体聚合物电解燃料电池作为电动车的动力源和家用电源值得注意，因为它们可以在低温下使用，且便于控制，可获得高的输出强度。进一步的调查发现，在联合发电系统中使用这样的燃料电池，发电过程中的热度增长可以利用来供热，供热水等等，因此可以提高总的热效率。

固体聚合物电解燃料电池的每个电池中的主要成分，包括一个薄膜电极和肋骨状隔离物。薄膜电极主要由固体聚合物电解薄膜（离子交换膜）以及按顺序粘合在电极薄膜每边的催化剂层、气体扩散层和集电极组成。每个催化剂层主要由催化剂和炭黑的混合物组成。有时气体扩散层起集电极的作用。在肋骨状隔离物之间插入薄膜电极，便形成了固体聚合物电解燃料电池的每个电池。

这样一个固体聚合物电解燃料电池遵循以下的工作原理。燃料（氢气）和氧化剂（含氧气体）从肋骨状隔离物的沟槽中被分别注入到阳极侧的催化剂层和阴极侧的催化剂层，产生电池反应。薄膜电极产生的电子合成流产生了电能。为了使燃料电池有效地按照上述原理工作，有必要平稳地和均匀地向薄膜电极提供燃料和氧化剂。同样重要的是，位于薄膜电极中心的固体电解薄膜应该保持适中的水分，以使具有质子导电性，并且作为电池反应的结果之一的水分应该平稳地从那儿流出。

产生薄膜电极的主要用处是：包括将催化剂层粘合到固体电解薄膜以形成一个多层结构，然后将气体扩散集电极粘合到所述结构的一种方法；包括将气体扩散集电极分别粘合到催化剂层以形成多层结构，然后将这些结构粘合到固体电解薄膜的一种方法。

- 5 碳素纸主要用作气体扩散层的材料（有时也用作集电极）。尽管许多生产碳素纸的方法都已经知道（参见，例如，日本公开特许公报 25808 / 1975, 236664 / 1986, 236665 / 1986, 27969 / 1989），所有的通过已知方法生产出的碳素纸都包括含碳的材料，举例来说，用粘合剂粘合的短碳素纤维。由于具有这种结构，尽管共面电导率是令人满意的，但厚度方向的电导率却比共面电导率低。
- 10 至于机械性能，这些碳素纸具有很高的刚度，但是却相应地易碎，弹性很差。因为易碎性，当这样的一张碳素纸用在制作一个固体聚合物电解燃料电池并且施加压力以减少接处点的电阻时，碳素纸易于破裂，导致电导率减少。而且，尽管在厚度方向的气体渗透率令人满意，碳素纸在共面方向气体渗透率不足。因为这些原因，碳素纸作为气体扩散层具有一个缺点，从肋骨状隔离物的沟槽中
- 15 进入的气体在横向上的扩散被抑制，从而导致电池性能的下降。

同样对使用碳纤维纺织布作为碳素纸的替代品进行了调查。碳纤维纺织布比碳素纸具有很多优点，比如说，没有机械的易碎性，高气体渗透率，根据碳纤维或者织造结构的构造在厚度方向具有弹性。然而，这些纺织布易弯曲，从而具有如下的问题。当使用碳纤维纺织布作为气体扩散层的薄膜电极和肋骨状

20 隔离物结合，从而构造成一个燃料电池时，纺织布部分地进入到肋骨状隔离物的沟槽中来并且在那儿抑制沟槽中的气流。而且，因为纤维之间的接触点没有固定在碳纤维纺织布上，这些点上的电阻是不稳定的，并且倾向于导致全部纺织布具有不稳定的电阻。

- 许多为了消除碳纤维纺织布这些问题的技术建议已经被提出来了。例如，
- 25 日本公开特许公报 165254 / 1983 公开了一种技术，其中碳纤维纺织布的气孔被氟树脂和碳黑的混合物堵塞。日本公开特许公报 261421 / 1998 公开了一种技术，其中，一层包括氟树脂和炭黑的材料层形成在碳纤维纺织布的表面上。然而，这些技术都具有一个缺点，它们削弱了气体扩散特性，而这一点却正是碳纤维纺织布的优点。

发明内容

因此，本发明的一个目的是提供一个导电碳纤维薄片，保持了碳纤维薄片纺织布的固有优点，并且具有高刚度和稳定的电导率。

本发明提供了一个导电碳纤维薄片，具有 0.05 至 1 毫米的厚度，60 至 250 克/平方米的单位面积重量，由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 为 6 厘米以上，共面体电阻率为 $0.2\Omega\text{cm}$ 以下。

具有以上特性的该导电碳纤维薄片可以这样得到，即用少量的粘合剂或者其碳化物产品，把碳纤维相互熔化或者相互粘合在一起，因此可以防止降低气体的渗透率和纺织布其他的固有优点。

前述的和其他的本发明的目的和优点从下面的详细说明和附图中可以明显地看出。

附图说明

图 1 是实施例 6 中获得的导电碳纤维薄片纺织布的扫描电子显微照片，放大倍率为 5000 倍；

图 2 是实施例 8 中获得的导电碳纤维薄片纺织布的扫描电子显微照片，放大倍率为 5000 倍；

图 3 图示了一个依照 JIS L 1096，抗弯曲性试验中 45° 悬臂法用的悬臂式柔软度试验机；以及，

图 4 图示了一个依照 JIS L 1096，CLARK 抗弯曲性试验中用的 CLARK 柔软度试验机。

具体实施方式

本发明的导电碳纤维薄片的厚度、每单位面积重量、由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性、共面体电阻率应分别具有明确的范围。

导电碳纤维薄片的厚度是 0.05—1 毫米。当薄片的厚度小于 0.05 毫米时，薄片的抗张强度太低，由的 45° 悬臂法确定的抗弯曲性为 6 厘米以上很难得到保证。相反，当薄片的厚度超过 1 毫米时，薄片的气体扩散特性下降。而且，在燃料电池中使用这样厚的薄片提供了一个体积很大的薄膜电极，因此，导致燃料电池每单位容积的输出减少了。导电碳纤维薄片的厚度最好为 0.1—0.5 毫米。

导电碳纤维薄片的每单位面积重量一般为 60 克/平方米以上，进一步说为

80 克/平方米以上，更进一步说为 120 克/平方米以上，最好是 130 克/平方米以上，并且一般为 250 克/平方米以下，进一步说为 200 克/平方米以下，最好为 170 克/平方米以下。当薄片的每单位面积重量小于 60 克/平方米，薄片特别薄，因此会引起上述的问题。当薄片的每单位面积重量超过 250 克/平方米，薄片特别厚或者紧密度特别大，气体扩散特性下降。

由 45° 悬臂法确定的导电碳纤维薄片的抗弯曲性 (L)，应该为 6 厘米或者更高。由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L)，在 JIS L 1096 中有规定，是纺织布的柔韧性 (刚度 / 柔韧性) 的量度标准。

具体地来说，测量由 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 依照以下的方式。

一个尺寸为长 15 厘米宽约 2 厘米的剪切试样，放置在一个表面光滑的且一侧有一个 45° 斜坡的水平桌面上，如附图 3 所示，试样的一个短边放在直尺刻度的基线上。然后，试样慢慢地朝斜坡滑动。当试样前一部分的中心接触斜坡时，另一端的位置由直尺刻度确定。按照这个 45° 悬臂法，抗弯强度根据试样已经移动的长度来表示。

普通的碳纤维纺织布易弯曲，并且厚度为 0.05—1 毫米的纺织布一般都具有 5 厘米或者更低的抗弯强度 (L)。本发明通过相互熔合或者粘合纤维，构造导电碳纤维薄片，从而成功地增强了其抗弯强度 (L)。本发明的碳纤维薄片的抗弯强度 (L) 最好为 8 厘米或者以上。

日本工业标准对 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 最大值的效果的声明为大约 15 厘米。然而，当刚度指数满足 JIS 时，抗弯强度 (L) 的值达到 30 厘米一般是允许的。根据 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L)，本发明的导电碳纤维薄片刚度的上限值大约为 25 厘米。在 JIS L 1096，CLARK 方法被描述成一个评价比那些由 45° 悬臂法确定的合适值具有更高刚度的试样的刚度值的方法。

在 CLARK 方法中，如图 4 所示的 CLARK 柔软度试验机用来测试一个长 2 厘米宽 15—25 厘米的剪切试样。试样被夹在两个滚筒之间，把手可向左或向右旋转。调整从转筒中突出的试样的长度，以至于当试样下倾到左右两边，显示在指示器角刻度上的左右角度总和在 90° ± 2° 范围内。这个长度被测量。

根据 JIS，由 clark 方法确定的抗弯强度 (L) 的最大值大约为 25 厘米。然而，当刚度指数满足 JIS 时，在 45° 悬臂法的情况下，由 clark 方法确定的抗

弯强度的值达到 40 厘米也是被允许的。根据由 clark 方法确定的抗弯强度 (L)，本发明导电碳纤维薄片的刚度的上限值大约为 35 厘米。

当碳纤维薄片具有太高的刚度时，作为燃料电池的气体扩散层材料，薄片很难绕成卷，因此可操纵性和可运输性下降。生产力也下降了。刚度值比那些由 clark 方法确定的合适值更高的试样，可以通过 orzen 试验机，由挠曲刚度试验获得的挠曲模量来评价。尽管变化范围的上限只是稍微取决于其厚度，挠曲模量超过 1×10^4 千克力/平方厘米的纺织布不适合本发明，因为这样过于硬的纺织布在其绕卷的直径达到某一范围时可能会断裂。例如，一个特别硬的，以至于当其外径为 10 厘米时，绕卷就会断裂的导电纺织布，就不能被充分地作为电池的气体扩散材料使用，并且不适合本发明。然而，具有如此刚度，以至于 45° 悬臂法确定的抗弯曲性 (L) 接近 25 厘米，并且 clark 方法确定的抗弯强度 (L) 接近 35 厘米的导电纺织布，适合绕成卷，即使其直径为 3 英寸 (76 毫米)，因此适合实际中使用。

本发明的导电碳纤维薄片最好具有较低的共面体积电阻系数，因为每个组成薄片的气体扩散层作为产生在薄膜电极的催化剂层中的电子的通路的一部分。然而，只要共面体积电阻系数低于 $0.2 \Omega \text{cm}$ ，更进一步来说是低于 $0.1 \Omega \text{cm}$ ，薄片就足够使用。其中的体积电阻系数最好低于 $0.07 \Omega \text{cm}$ ，进一步来说低于 $0.06 \Omega \text{cm}$ 。

本发明的导电碳纤维薄片具有一个优点，它保持碳纤维纺织布固有的气体扩散特性。根据依照 JIS L 1096 测量得到的气体渗透率和气体渗透率测试 (方法 A)，薄片的气体扩散特性一般从 50 至 150 立方厘米/平方厘米·秒，最好从 60 至 130 立方厘米/平方厘米·秒，更进一步来说至 120 立方厘米/平方厘米·秒。

当用此方法测得的薄片的气体渗透率超过 150 立方厘米/平方厘米·秒时，不需要的薄片的含水特性下降，尽管其具有充分的气体渗透率，这是由固体聚合物电解燃料电池 (PEMFCs) 的气体扩散材料确定的。另一方面，当薄片的气体渗透率低于 50 立方厘米/平方厘米·秒，这个薄片用在瞬间会产生高电流输出的情况下时，比如，机动车辆的 PMMFCs 等等，显示了足够的气体渗透并且趋向于导致电池性能的下降，虽然其可以用在低输出的 PEMFCs 中。

本发明的碳纤维构成的导电碳纤维薄片，可以使用从聚丙烯腈基，树脂基，纤维素基，高湿模量粘胶基以及其他已知的碳纤维中任何希望得到的碳纤维。

通常，使用聚丙烯腈基碳纤维和树脂基碳纤维。最好是聚丙烯腈基碳纤维。根据丙烯腈结构单元在原料中的比例，各种等级的聚丙烯腈基碳纤维可以利用。纤维的例子，一种是可以由具有几乎 100% 丙烯腈结构单元成分的聚丙烯腈形成，一种是可以由具有 50% 以上丙烯腈结构单元成分的丙烯腈基层形成，还有一种是可以由具有 20—50% 丙烯腈结构单元成分的丙烯腈层形成。从这些原料中得到的碳纤维都可以使用。碳纤维通过对这些原料进行碳化处理得到。

由单纤维丝组成的碳纤维通常具有 3—70 微米的直径。最好使用具有 6—50 微米直径的单纤维的，更进一步来说使用具有 7—30 微米直径单纤维的碳纤维。尽管由单纤维组成的碳纤维直径越小，强度越大，但是没有必要使用这样昂贵的碳纤维，因为本发明中使用的碳纤维没有要求具有特别高的强度。由于趋向于使纺织布的厚度产生很大的不均衡性，由大直径单纤维组成的碳纤维有很多缺点。

由于导电碳纤维薄片的电特性，要使用的碳纤维薄片最好是一个减少起毛的薄片。导电碳纤维薄片的起毛程度通过下面的纺织布或者无纺布的起毛度测试来确定 (QTEC Cello Tape 方法 (“Cello Tape” 是 Nichiban 有限公司的一个注册商标))。

该测试按照下面的方式来进行。一个 18 毫米宽的玻璃纸带，当用加载量 40 克力/ 平方厘米粘到一个光滑的塑料盘上时，根据 JIS L1089，具有 350 ± 25 克力的撕裂强度，(比如，Cello Tape CT-18 或者 LP-18，都具有 18 毫米的宽度；由 Nichiban 有限公司制造) 作为纤维薄片的一个试样。40 克力/ 平方厘米的加载量在上面持续 5 秒钟，然后将带子剥落。这个操作在同一个机器，同一个横断面上，对同一个带子的薄片表面上的五个区域重复进行。如日本纺织布质量和技术中心 (缩写词为 QTEC) 所指示的，粘附在玻璃纸带上的起毛的总量根据和起毛等级测试判断刻度 (第一至第五等级) 的对比来判断。

根据这种评价方法，第一等级的纤维薄片是起毛数量最大，并且起毛数量随着等级数的增加而减少。第五等级的纤维薄片在起毛数量上最少。当薄片的等级数位于整数之间时，例如，位于第二等级和第三等级之间时，被称为 2—3 等级 (2.5 等级)。

经过起毛等级测试，建议使用具有起毛等级 2 以上，最好是 3—4 (3.5) 以上等级的碳纤维薄片。尽管起毛等级为 5 以上的碳纤维薄片在性能上值得考

考虑，但在实际使用中将起毛数量减少到这样一个程度并不是必需的。

本发明中使用的碳纤维薄片的起毛等级最好为 2 以上，进一步来说为 3 以上，更进一步来说为 3—4 (3.5) 以上。在使用一个起毛等级为 2 以下的碳纤维薄片作为气体扩散层材料使用在燃料电池中时，从导电碳纤维薄片表面凸起的起毛易造成短路。

本发明的导电碳纤维薄片的特性并不是特别地受到限制，当厚度，每单位面积重量，抗弯强度 (L) 和体积电阻系数分别处在上述的特殊范围内时。通常，薄片最好处于这样一种状态，用一个粘合剂或者它们的碳化物将碳纤维熔合或者粘合在一起，同时保持气体扩散特性。

这个导电碳纤维薄片可以是由短碳丝单独组成，或者由短碳丝和长碳丝组成，或者由短碳丝或长碳丝与另外的碳材料的混合物组成。可以用粘合剂粘合的无纺布或者纺织布。无纺布使相应大量的粘合剂成为必要，并且通过挤压形成，为了给予由燃料电池的气体扩散材料确定的适当小的厚度和保形性。因此无纺布具有相应低的气体渗透率，导电性和相应高的刚度。另一方面，用粘合剂或者碳化物将碳纤维纺织布相互熔合或者相互粘合，从而形成的纺织布，最好由相关小的粘合剂数量确定有具有适当的刚度，当保护气体渗透率和导电性时，并且纺织布可以轻易地绕纸筒或类似物形成一个卷。

纺织布的结构最好是平织，但是可以是斜纹组织，缎纹组织或者任何其他结构。纺织布最好的一个例子是通过纺织具有 20—60 公制支数的双股纱，其由具有 7—10 微米直径的单纤维，在具有 30—70 线每英寸的经密和纬密的情况下，通过平织而成。

纺织物中的金属杂质最好减少到最低程度，因为杂质在燃料电池反应中作为一个因素，加速反应水的水解从而降低了电池的性能。例如，铁，镍，和钠的成分最好分别为 50 微克/克以下，50 微克/克以下，100 微克/克以下。减少了金属杂质的纺织物可以通过洗涤纺织物，碳纤维，碳纤维的原纤维，等含有盐酸或者醋酸等酸性物质的类似物得到。

尽管纺织布的结构最好是平织，但是可以是斜纹组织，缎纹组织或者任何其他结构。生产纺织布的纱线可以是长丝纱线，也可以是细纱。然而，因为可以得到又密又匀的纺织物结构，并且纱线生产率很高，所以最好使用细纱。

为了得到细纱，任何希望得到的纺纱技术都可以使用。其中的例子包括棉

纺工艺，2—英寸纺线，粗麻纺，精梳毛纺，粗梳毛纺。通过分离粗麻纤维长丝纱线成为合适尺寸纱线得到的长丝纱线，同样可以使用在本发明之中。

纱线的尺寸（棉纱支数）不可能无条件地详细说明，因为它根据编织结构和纱线输入或者经纱量和每单位纤维的织物来变化。然而，当用单纱时，其根据公制支数的尺寸一般从 10 到 50 Nm，最好从 15 到 30 Nm。当使用双股纱线时，其尺寸一般从 2 / 20 到 2 / 100 Nm，最好从 2 / 30 到 2 / 60 Nm。

纱线的经纱量如下。在使用单纱时，每米纱线长的捻回数一般从 300 到 800，最好从 500 到 700，。当使用双股纱线时，每米纱线长的最后捻回数和主要捻回数一般从 300 到 800 和 500 到 900，，最好分别是 400—750 和 600—850 每米。

10 这样得到的纱线的起毛等级数越小越好。特定地，当生产的纺制品用作燃料电池的气体扩散层材料或者其他相似的用途时，3 毫米或者更长的起毛等级数被确定，例如，用光学起毛计数器观察，最好为 250 或更小，进一步来说是 200 或更小，每 10 米纱线。关于起毛等级数的下限，值越小越好。然而，在长丝纱线和细纱中最少分别存在十个起毛或者几十个起毛。

15 当上述的纱线在织机上进行平织时，纱线输入（每单位长度的经纱量和纬纱量）根据纱线直径变化。例如，当 2 / 40Nm 的双股纱用作经纱和纬纱时，经纱和纬纱的输入量最好为 150—300 线，进一步来说是 180—250 线每 10 厘米的纺织布。除了这些纺织布以外，使用单线作为经纱和 / 或者纬纱的纺织布包括在本发明的纺织布实施例中。根据由扫描电子显微镜测量的气孔直径，
20 根据保护含水 / 泄水特性的观点，当在 PEMFCs 中作为气体扩散材料使用时，经线和纬线之间的空间最好为 10—150 微米。

纺织布的一个较佳实施例是一个通过编织双股纱形成，其具有公制支数 20—60，包括具有 7—10 微米直径的单纱，在具有 40—70 线每英寸的经密和纬密的情况下，通过平织而成。

25 本发明的导电碳纤维纺织布通过各种过程生产出。在一个生产过程中，上述的碳纤维被编织成一个纺织布，然后一个粘合剂，最好是一个有机粘合剂，比如说树脂或沥青，粘附到纺织布，粘结其中的碳纤维。

最后一个步骤可以这样进行，例如，通过一个方法，包括将纺织布沉浸在一个溶液中，该溶液通过将有机粘合剂溶解在适中的溶剂中得到，比如说水、
30 甲醇、丙酮、甲苯、二甲苯、喹啉或者是 N，N—二甲胂等等，从而将有机粘

合剂粘附在纺织布上，然后干燥纺织布，用热压机、研光辊、烤箱等类似物中加热纤维。纺织布沉浸在其中的有机粘合剂的溶液，按重量计算，其浓度一般为 0.1 到 10%，最好为 0.5 到 5%。除了上述的处理外，通过在惰性气体，如氮气，氩气中进一步加热附着有有机粘合剂的纺织布，有机粘合剂可进行碳化，
5 或者石墨化。

有机粘合剂的实施例可以是包括酚醛树脂、呋喃树脂、聚苯树脂、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚丙烯腈、乙烯醇聚合物、聚乙二醇、氨基化合物-酰亚胺的聚合物、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚碳酸酯、缩醛树脂、亚苯基-氧化物的聚合物、亚苯基-固化物的聚合物、丁烯-1-对苯二酸盐的聚合物、
10 乙烯-1-对苯二酸盐的聚合物、双马来酰亚胺树脂、热塑性的聚亚安酯、ABS 树脂、AAS 树脂、4-甲基戊烯-1 的聚合物、聚丁烯-1、丙烯腈 / 苯乙烯树脂、乙烯基-1-丁缩醛的聚合物、硅酮树脂、非饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、纤维素、环氧树脂、聚酯、煤焦油沥青、石油沥青和中间相沥青。

也可以使用如橡胶的材料，比如说乙烯 / 丙烯合成橡胶、聚二烯、聚氨酯橡胶、天然橡胶、偏二氯乙烯聚合物、聚四氟乙烯、氟化乙烯的聚合物、氟化乙烯 / 三氟乙烯共聚物、氟橡胶比如说氟化乙烯 / 六氟丙烯橡胶、氟乙烯 / 乙烯醚共聚物（例如，Lumiflon, Asahi Glass 公司生产）、无定形的全氟代树脂（比如，
15 Cytop, Asahi Glass 公司生产）、热塑性的氟橡胶（比如，Daielthermoplastic, Daikin 工业有限公司生产）和含氟树脂比如能变形的氟树脂（例如，Cefral soft, Central Glass 有限公司生产）。在这些材料中最好用热固树脂材料。特别是，当有机粘合剂粘附在纺织布上将要被碳化时，粘合剂应该是热固树脂材料，以保证在碳化过程中保持形状。当使用热固树脂材料时，预处理比如氧化处理，应该在碳化之前进行。粘着物或者碳化产品对碳纤维薄片的粘附
20 可以通过将碳纤维薄片沉浸在粘合剂溶液中或者将溶液涂在碳纤维上实现。

在用本发明的粘合剂或碳化产品粘合纺织布的碳纤维成分时，粘合剂或碳化产品堵塞纺织布的气孔会降低纺织布的气体扩散特性，因此注意防止这种情况的发生是很重要的。

为了实现以上的目的，下面是两个较好的技术。

30 也就是，最好使用：（1）一种技术，在其中，碳纤维的表面连续覆盖相应

的少量的粘合剂或者碳化产品，从而将纤维粘合在一起。或者（2）一种技术，在其中，用相应大量的粘合剂或者碳化产品，使碳纤维保持不连续的点接触。

碳纤维粘附粘合剂或碳化产品的表面状态，通过纤维薄片的扫描电子显微照片可以很容易的探知。

- 5 技术（1）包括：将纺织布沉浸在重量比浓度为相应低的从 0.1 到 10% 的粘合剂溶液中，最好为 0.5 到 5%，将有机粘合剂粘附到纺织布上，然后干燥纺织布，用热压机，研光辊，烤箱等类似物加热纤维。然后，当有机粘合剂被大量粘合时，应该被碳化。

- 10 当有机粘合剂粘附到纺织布上被碳化后，最好留有 20% 以上的残余，进一步来说是 40—65%。粉状的活性炭，具有活力的碳纤维，多孔渗水的碳黑比如 Ketjen Black, 等等类似物可与粘合剂混合，并且粘附到纺织布上。这样的成分基于粘合剂合并起来，在数量上最好为 10—90%，更进一步来说为 30—80%。这样的合并有效地提高了最后得到的导电碳纤维薄片的刚度。在这种情况下，粘合剂或者碳化产品在碳纤维薄片中的成分一般为重量的 0.01% 以上，进一步
- 15 来说是 0.05% 以上，且一般来说是重量的 25% 以下，进一步来说是 20% 以下，更希望是 10% 以下，最好是 7% 以下，进一步来说是 5% 以下，更进一步来说是 4% 以下。

- 20 技术（2），在其中，用粘合剂或者碳化产品，使碳纤维保持不连续的点接触，可按下面的方式操作。首先，最好选热固性树脂比如说，酚醛树脂，呋喃树脂，非饱和聚酯树脂，脲醛树脂，环氧树脂，三聚氰胺甲醛树脂，邻苯二甲酸二烯丙基树脂，或者硅树脂作为粘合剂或碳化产品。为了达到不连续的点接触，这个热固性树脂以散布的半固化的细颗粒的形式喷涂在碳纤维薄片上，颗粒具有 3 微米以上的平均直径，最好 10 微米以上 50 微米以下，进一步来说 30 微米以下（最大颗粒直径，一般为 200 微米，最好为 150 微米；最小颗粒直径，
- 25 一般为 0.1 微米，最好为 0.5 微米）。这个薄片被合适地干燥和受压，并且加热以完全固化该树脂，从而得到导电碳纤维薄片纺织布。

- 30 术语“半固化”的意思是当树脂在过量的甲醇中煮沸，溶解在甲醇中的树脂成分的数量大约为 30—97% 重量比，尤其是 70—95%。虽然热固性树脂，在完全固化后，并不完全溶解在大量的甲醇中，但是当他们没有达到完全固化时，会部分溶解。因此，树脂成分的溶解量可以作为流化的测量标准。

干燥在 50—170℃最好为 90—160℃的温度条件下进行。完全固化所要求的加热温度不能低于热固性树脂固化的温度。这个加热温度一般从 120 到 400℃，最好为 180 到 330℃。

5 这些热固性树脂最好为半固化的酚醛树脂和半固化的，在耐热性，化学稳定性和电导性等方面改性的酚醛树脂。

当有机粘合剂被大量粘附，有机粘合剂应该被碳化。当有机粘合剂粘附在纺织布上被碳化后，最好遗留 20%以上的残留物，进一步来说是 40—65%的残留物。粉状的活性炭，具有活力的碳纤维，多孔渗水的碳黑比如 Ketjen Black, 等等类似物可与粘合剂混合，并且粘附到纺织布上。这样的成分基于粘合剂合并起来，在数量上最好为 10—90%，更进一步来说为 30—80%。这样的合并有效地提高了最后得到的导电碳纤维薄片的刚度。在这种情况下，碳纤维薄片上的粘合剂或者碳化产品成分的重量一般为 10%以上，最好为 20%以上，并且一般为 40%以下，最好为 35%以下。

15 使用这样的半固化的热固性树脂作为粘合剂得到的高刚度的布应作为首选，因为树脂会提高电阻，该树脂不仅粘合碳纤维而且覆盖纤维的表面，然而在使用固体酚醛树脂的情况下，布的刚度不高，因为半固化树脂通过“点接触”粘合碳纤维。

除了通过编织碳纤维得到外，本发明的导电碳纤维纺织布可以通过编织碳纤维的原丝，然后碳化并且任意地进一步石墨化纺织布得到。首选的生产过程如下。聚丙烯腈纤维，作为聚丙烯腈基碳纤维的直接母体，在空气中（氧化处理）加热到 200—300℃，从而得到氧化的纤维。编织氧化纤维得到氧化纺织布。纤维在惰性气体如氮气或者氩气中加热到 900—1400℃，从而被碳化。根据石墨化纤维的需要，纤维被进一步加热到 1400—3000℃。这样，可以得到本发明的导电碳纤维纺织布。受氧化影响的聚丙烯腈基纤维可以是长纤维或者短切段纤维，也可以是单纱或者双股纱。在氧化处理的过程中，纤维被伸展以提高韧性。

根据本发明，编织氧化纤维得到一个导电碳纤维纺织布，在碳化或者进一步石墨化纺织布的过程中，用上述同样的方式，用一个合成碳纤维纺织布的粘合剂去粘合纺织布的碳纤维成分，是很有可能。或者可采用如下方法，在碳化前，有机粘合剂用在氧化纤维纺织布上，然后纺织布和有机粘合剂同时地碳

化，这种方法是可行的。同样地，有机粘合剂可能是选用上述列举中的一种。氧化纤维纺织布的碳化应该在惰性气体中，在 400—1400℃，最好是 600—1300℃ 的温度环境中进行。根据纺织布的电导性，最好加热纤维到 700℃ 以上，进一步来说 800℃ 以上。当想得到石墨化时，应该进一步加热纺织布到 1400—3000℃，最好是 1500—2500℃。

编织氧化纤维和碳化合成纺织布最好的方法实施例是编织经过不充足的氧化过程的纤维，以产生纤维，甚至单纤维丝，在碳化过程中熔合在一起构成纺织布。在普通的碳纤维的产品中，氧化过程（使沥青基碳纤维具有非熔化特性的处理过程）完全进行，以阻止单纤维丝在碳化过程中熔合在一起。因为这个，碳纤维最终几乎都没有熔化粘接在一起。氧化过程（给予非熔化特性的处理过程）是一个化学反应，氧气被输入到沥青或聚丙烯腈的分子结构中。这个处理过程通过使纤维和氧气在 200—300℃，最多 400℃ 的温度下保持几十分钟的接触来完成。一般地，氧气合并到分子结构中的数量越多，阻止碳化过程中的纤维熔合的效果就越好。纤维燃烧的氧气必需量，叫作 LOI（氧气限制指数），一般作为上述效果的测量标准。也就是说，具有 LOI 值从 35—40 的氧化纤维应该被用来生产碳纤维。形成对照的是，本发明中，当纤维特意地被熔合时，最好使用具有 LOI 值 35 以下的氧化纤维，特别是 33 以下的，通过在一个较低的氧化温度下进行氧化处理或者较短时间的氧化过程得到。然而，既然 LOI 值特别小的纤维在碳化过程中经过充分的熔合以提供一个脆性的碳纤维纺织布，最好使氧化过程在如下方式下进行，以得到 20 以上的 LOI 值，特别是 25 以上的值。当纤维被熔合在一起的碳化过程，在纤维和上述的粘合剂结合在一起的情况下进行时，由纤维构成的碳纤维纺织布将被确定地固定在一起。

除了通过编织氧化纤维得到外，本发明的导电碳纤维纺织布可以通过编织氧化纤维的原产品—聚丙烯腈纤维自身得到纺织布，并且使之经受氧化过程，碳化过程，以及随意的石墨化过程。在这种情况下，具有上述最佳范围的 LOI 值的氧化纺织布，可以通过使聚丙烯腈纺织布和氧化气体比如空气，臭氧或氧化氮或者和硫酸，硝酸等类似的酸相接触得到。

通过上述任何方法得到的导电碳纤维薄片，不经过任何处理过程，可以被用来作为燃料电池中的气体扩散层材料。然而，这个薄片在用作气体扩散层材料之前可以进行进一步的处理。例如，上述得到的导电碳纤维纺织布可以改变，

以具有使薄膜电极保持适量的水分的功能，吸附地去除掉燃料中的杂质或者电池上的氧化剂，因而防止电池性能的下降。通过将导电碳纤维纺织布和 800—1200℃的水蒸汽或者二氧化碳接触，或者与 300—500℃的空气接触，可以达到以上的目的，从而使碳化材料部分气化，在碳纤维上形成微孔。也就是说，

5 上述得到的纺织布被转变成由多孔渗水的碳纤维组成的纺织布。为了具有平均的和特定的厚度，最好的是，不仅经过多孔性工艺处理过程得到的传导碳纤维纺织布，而且上述各种方法得到的传导碳纤维纺织布，都应该进行挤压。既然纺织布具有适中的硬度，通过挤压可以容易地调节其厚度。

本发明的传导碳纤维薄片可以方便地用作燃料电池的气体扩散层。例如，
10 将聚四氟乙烯散体和催化剂、碳黑混合得到的浆状物被分别涂抹在固体聚合物电极薄膜的两边，从而得到一个包括固体聚合物电极薄膜和催化剂层的多层结构。本发明的传导碳纤维薄片作为气体扩散层被粘合在多层结构的每边，从而形成薄膜电极。这个多层结构包括一个固体聚合物电解薄膜和催化剂层，可通过一个方法形成，该方法包括将包括聚四氟乙烯分散体，催化剂，和碳黑在内的混合物用到一个断路的薄片上，以形成催化剂层，然后通过热压将催化剂层
15 粘合到一个固体聚合物电解薄膜上。或者采用另一种方法，该方法包括将催化剂混合物分别用到本发明的导电碳纤维薄片上，以形成一种结构，每个结构包括一个气体扩散层和催化剂层，然后在热压条件下将这些结构粘合到一个固体聚合物电解薄膜上，因此形成薄膜电极。在这些方法中的任何一个中，本发明的
20 的导电碳纤维纺织布可以轻易地处理，因为它具有适中的刚度。

本发明的导电碳纤维薄片具有及好的电导性，气体渗透率，和适中的刚度，因而适合用作机动车辆的动力源和联合发电系统的动力源中的固体聚合物电解燃料电池中的气体扩散层材料。

本发明在下面的实施例中将会得到更详细的说明，但并不以实施例为限。

25

实施例 1

由单纱组成的双股线 (2 / 40Nm)，在经密和纬密分别地为 50 线和 46 线每英寸的情况下被编织，得到一个氧化的平织纺织布，该单纱通过聚集 45—50 的，具有单纤维丝直径 8 微米，带有卷曲的聚丙烯腈基的长氧化纤维 (LOI 值，38) 得到。该纺织布在氮气流加热到 900℃进行碳化，然后在氩气中加热到 2000
30 °C进行石墨化。石墨化后的碳纤维纺织布具有 70 线每英寸的经密(相对应为 276

线每 10 厘米) 和 54 线每英寸的纬密 (相对应为 213 线每 10 厘米)。

得到的碳纤维纺织布被沉浸在具有 3% 重量浓度的酚醛树脂乙醇溶液 (甲阶酚醛树脂类型) 中。该纺织布在 100℃ 下被干燥, 然后在 220℃ 下被热压, 得到导电碳纤维纺织布。因此所得到的产品的每单位面积的酚醛树脂的数量比
5 热压前会有轻微的增加, 因为碳纤维纺织布在酚醛树脂浸渍并经过热压后有轻微的收缩。此导电纺织布的特性如表 1 所示。

实施例 2

除了使用具有 1.5% 重量浓度的酚醛树脂溶液 (甲阶酚醛树脂类型) 以外, 用如实施例 1 同样的方法得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。

10

实施例 3

除了使用具有 6% 重量浓度的酚醛树脂溶液 (甲阶酚醛树脂类型) 以外, 用如实施例 1 同样的方法得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。

实施例 4

实施例 3 中得到的导电碳纤维纺织布在氮气流中加热到 900℃, 碳化粘附
15 在上面的酚醛树脂。该纺织布的特性如表 1 所示。

实施例 5

如实施例 1 中同样的方法得到的氧化的平织纤维, 加热到 900℃ 进行碳化。该纺织布沉浸在具有 6% 重量浓度的酚醛树脂溶液 (甲阶酚醛树脂类型) 中。然后, 纺织布在 100℃ 下进行干燥, 在 220℃ 下进行热压, 然后在氩气中加热
20 到 2000℃ 进行石墨化。这样, 得到了导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。

实施例 6

除了使用具有 20% 重量浓度的酚醛树脂溶液 (甲阶酚醛树脂类型) 以外, 用如实施例 1 同样的方法得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。
25 从得到的导电碳纤维纺织布上裁剪出一块 5 毫米的正方形, 然后拍摄一张扫描电子显微照片。如图 1 所示。

实施例 7

在实施例 1 中得到的石墨化的碳纤维纺织布沉浸在具有 10% 重量浓度和 20 微米平均颗粒直径的半固化的酚醛树脂的水分散体中 (半固化的酚醛树脂在沸
30 腾的甲醇中具有 95% 的分散度)。该纺织布在 100℃ 下干燥 60 分钟, 然后在 300

℃下热压，得到导电碳纤维纺织布。因此所得到的产品的每单位面积的酚醛树脂的数量比热压前会有轻微的增加，因为碳纤维纺织布在酚醛树脂浸渍并经过热压后有轻微的收缩。此导电纺织布的特性如表 1 所示。

实施例 8

除了使用具有 5%重量浓度和 20 微米平均颗粒直径的半固化的酚醛树脂的水分散体（在沸腾的甲醇中具有 95%的分散度）替代以外，用如实施例 7 同样的方法得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。从得到的导电碳纤维纺织布上裁剪出一块 5 毫米的正方形，然后拍摄一张扫描电子显微照片。如图 2 所示。

实施例 9

通过使 PAN 纤维经过空气氧化处理得到的具有 LOI 值为 50 的氧化聚丙烯腈（PAN）基纤维，被纺成长条。这些长条被精纺得到具有公制支数 51（2 / 51Nm）的双股线。所得到的纱线的起毛数可用光学起毛计数器测量（SHIKIBOF-INDEX TESTER）。结果是，3 毫米或更长的纱线的起毛数被发现是 300 每 10 米。

这些双股线作为经线和纬线，在经密和纬密分别是 51 线和 45 线每英寸的情况下进行平织，得到氧化的纺织布。该氧化的纺织布在氮气中，950℃下进行碳化，然后在真空中，2300℃下进行石墨化，得到石墨化的碳纤维纺织布。该石墨化的碳纤维纺织布具有 60 线每英寸的经密（相应的为 236 线每 10 厘米）和 54 线每英寸的纬密（相应的为 213 线每 10 厘米）。该纺织布具有 90 克/平方米的每单位面积重量和 0.24 毫米的厚度。

这样得到的石墨化的碳纤维纺织布用实施例 7 中的同样方式进行处理。也就是说，将该纺织布沉浸在具有 10%重量浓度和 20 微米平均颗粒直径的半固化的酚醛树脂的水分散体中（半固化的酚醛树脂在沸腾的甲醇中具有 95%的分散度）。该纺织布在 100℃下干燥 60 分钟，然后在 300℃下热压，得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。

如图 2 中明显所示，绝大多数为球形的树脂成分具有 1—10 微米的尺寸，并且提供绝大多数的球形是为了通过“点接触”粘合碳纤维。观察到碳纤维的表面并没有覆盖树脂。

比较实施例 1

进行如同实施例 1 同样的程序，除了在得到石墨化的碳纤维纺织布后，省略掉酚醛树脂的后处理过程。该纺织布的特性如表 1 所示。

比较实施例 2

除了使用具有 40%重量浓度的酚醛树脂乙醇溶液（甲阶酚醛树脂类型）以外，用如实施例 1 同样的方法得到导电碳纤维纺织布。该纺织布的特性如表 1 所示。

比较实施例 3

进行如同实施例 9 同样的程序，除了在得到石墨化的碳纤维纺织布后，省略掉酚醛树脂的后处理过程。该纺织布的特性如表 1 所示。

10

表 1

		厚度 (毫米) *1)	位面积重量 (克/平方米) *2)	体积电阻率 (Ωcm) *3)	抗弯曲性 (L) (厘米) *4)	碳纤维薄片的 起毛等级 *5)	气体渗透率 (立方厘米/平方厘米秒) *6)	粘合剂或碳化产品的数量 (wt%)
实施 例	1	0.36	143	0.03	10	3—4	95	1.9
	2	0.36	140	0.03	9	3	90	1.1
	3	0.37	150	0.05	12	3—4	92	2.8
	4	0.36	146	0.02	12	3—4	100	1.4
	5	0.36	145	0.02	12	4	99	1.7*7)
	6	0.40	155	0.12	15	4	73	7.9
	7	0.39	155	0.06	14	5	79	22
	8	0.37	148	0.03	12	4	90	17
	9	0.29	125	0.04	15	5	78	21
比较 实施 例	1	0.36	139	0.02	4	1	100	0
	2	0.44	185	0.25	15	5	45	42
	3	0.24	90	0.02	4	3	98	0

*1) 在大约 8 克/平方厘米的载荷下测量。

*2) 从 40 厘米正方形的剪切试样的重量中计算出。

*3) 用恒流电阻表进行测量 (LORESTA AP, DIAINSTRUMENTS INC. 制造)。

*4) 根据 JIS L1096, 在悬臂式柔软度试验机上用 45° 悬臂法进行测量。

*5) 通过起毛等级测试测量粘附的起毛数。

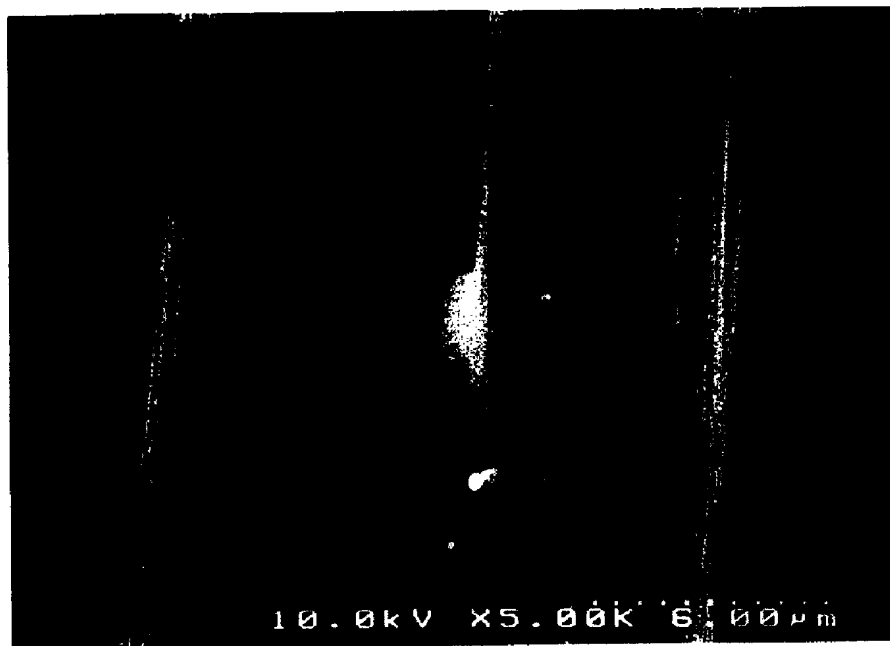
*6) 根据 JIS L 1096, 用方法 A (frazil 方法) 进行空气渗透率测试。

*7) 根据比较实施例 1 的导电碳纤维纺织布的每单位面积的重量进行计算。

虽然本发明参照实施例进行了详细的说明, 但对本领域技术人员来说, 在不背离本发明的精神和范围的前提下的各种改进和修改是显而易见的。

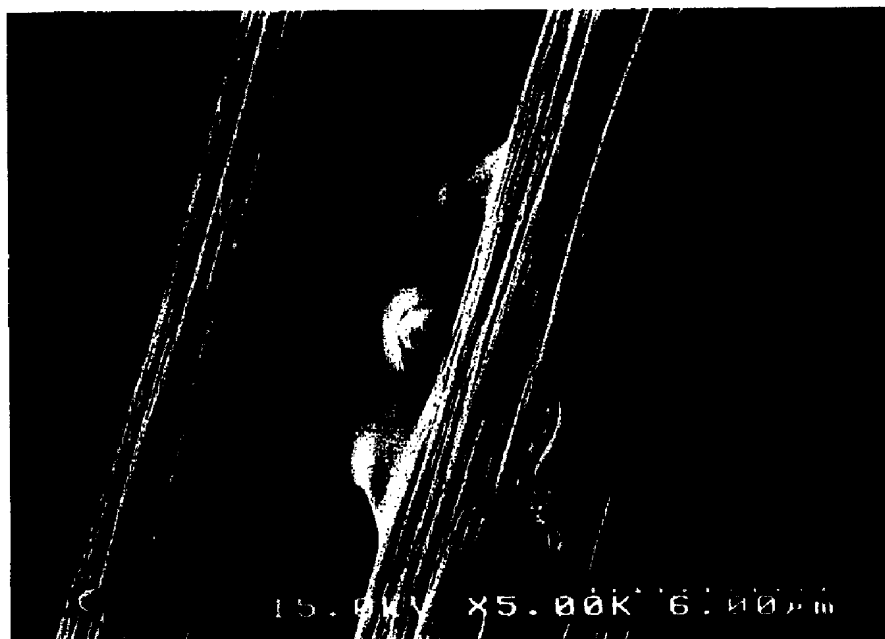
本申请以 2001 年 2 月 28 日提交的日本专利申请 2001—53855 为基础, 其全部内容在这儿参照引用。

说明书附图



放大倍数: 5, 000直径

图 1



放大倍数: 5, 000直径

图 2

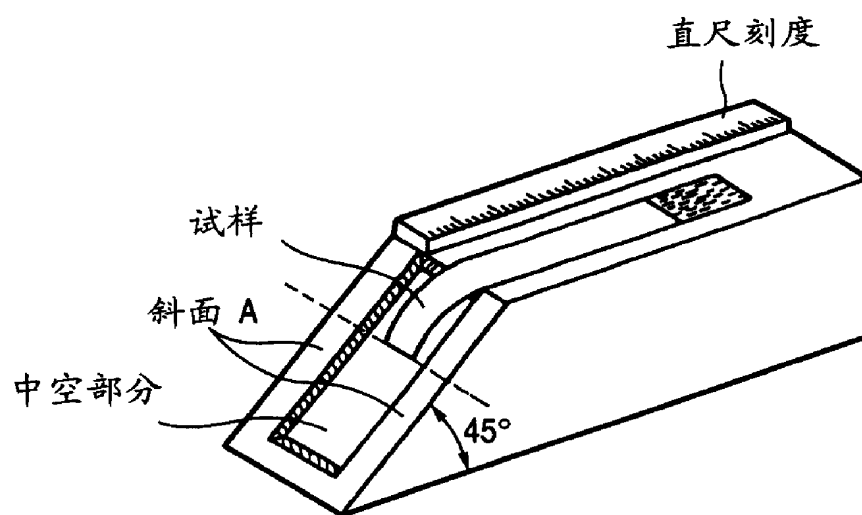


图 3

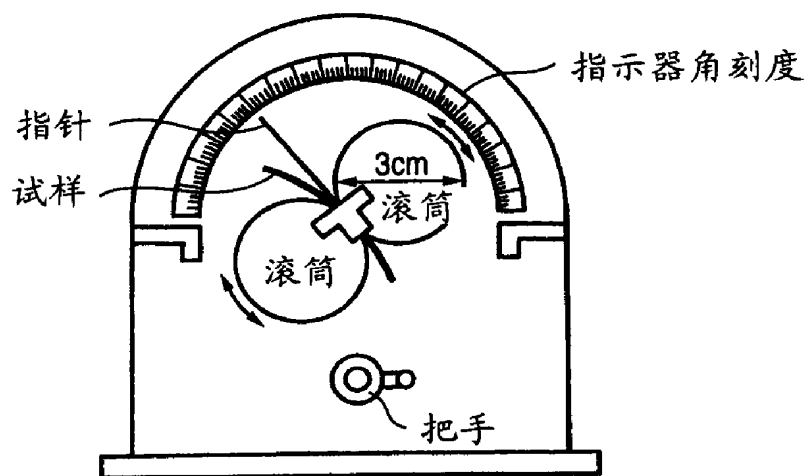


图 4